

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-030221
 (43)Date of publication of application : 31.01.2002

(51)Int.CI.

C08L101/00
 C08J 3/24
 C08L 7/00
 C08L 9/02
 C08L 9/06
 C08L 21/00
 C08L 23/08
 C08L 23/16
 C08L 23/30
 C08L 25/04
 C08L 27/12
 C08L 45/00
 C08L 71/12
 C08L 77/00
 C08L101/02

(21)Application number : 2000-216706

(71)Applicant : DAICEL DEGUSSA LTD

(22)Date of filing : 17.07.2000

(72)Inventor : KOMADA HAJIME
 ROKUTA MITSUTERU

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING VULCANIZED RUBBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermoplastic resin composition improved in a mechanical strength such as impact strength without lowering other characteristics of a resin such as heat resistance.

SOLUTION: This thermoplastic resin composition comprises (A) a vulcanized rubber dispersed in the form of particles in a continuous phase of (B) a thermoplastic resin and the rubber (A) and the thermoplastic resin (B) are composed of a combination capable of bonding a resin molded product comprising the thermoplastic resin (B) to a rubber molded part comprising the rubber (A) with an adhesive strength so as to cause cohesion failure in peel tests when the unvulcanized rubber (A) is vulcanized while bringing the resin molded product into contact with the unvulcanized rubber (A) under pressure and heating. A combination of an ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) and a polyphenylene ether or a composition thereof, etc., are exemplified as the above combination.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-30221

(P2002-30221A)

(43)公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
C 08 L 101/00		C 08 L 101/00	4 F 0 7 0
C 08 J 3/24	CEQ	C 08 J 3/24	CEQZ 4 J 0 0 2
C 08 L 7/00		C 08 L 7/00	
9/02		9/02	
9/06		9/06	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-216706(P2000-216706)	(71)出願人	000108982 ダイセル・デグサ株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22)出願日	平成12年7月17日 (2000.7.17)	(72)発明者	駒田 穎 兵庫県姫路市辻井7丁目7-37
		(72)発明者	六田 充輝 兵庫県姫路市広畠区長町2丁目6-11
		(74)代理人	100101362 弁理士 後藤 幸久
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 加硫ゴムを含む熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐熱性等の樹脂の特性を低下させることなく耐衝撃強度等の機械的強度を向上させた熱可塑性樹脂組成物を得る。

【解決手段】 热可塑性樹脂組成物は、热可塑性樹脂(B)の連続相中に加硫したゴム(A)が粒子状に分散している熱可塑性樹脂組成物であって、前記ゴム(A)と熱可塑性樹脂(B)とが、熱可塑性樹脂(B)からなる樹脂成形物と未加硫のゴム(A)とを加圧・加熱下に接触させつつゴム(A)を加硫させた場合に、前記樹脂成形物とゴム(A)からなるゴム成形部とが剥離試験において凝集破壊が起きる程度の接着強度で接着可能な組み合わせからなる。前記組み合わせとして、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(E P D M)と、ポリフェニレンエーテル又はその組成物の組み合わせなどが例示される。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性樹脂（B）の連続相中に加硫したゴム（A）が粒子状に分散している熱可塑性樹脂組成物であって、前記ゴム（A）と熱可塑性樹脂（B）とが、熱可塑性樹脂（B）からなる樹脂成形物と未加硫のゴム（A）とを加圧・加熱下に接触させつつゴム（A）を加硫させた場合に、前記樹脂成形物とゴム（A）からなるゴム成形部とが剥離試験において凝集破壊が起きる程度の接着強度で接着可能な組み合わせからなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 ゴム（A）が、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム（NR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、酸変性エチレン-プロピレンゴム（X-EPM）及びエチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合ゴム（EAM）から選択された少なくとも1種のゴムであり、熱可塑性樹脂（B）がポリフェニレンエーテル又はその組成物である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 熱可塑性樹脂（B）としてのポリフェニレンエーテル又はその組成物が、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）100重量部、ポリ（アルケニレン）0～30重量部、スチレン重合体0～30重量部からなる組成物である請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 ゴム（A）の加硫が有機過酸化物により行われている請求項2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 ゴム（A）が、酸変性エチレン-プロピレンゴム（X-EPM）、酸変性ニトリルゴム（X-NBR）及びフッ素ゴム（FPM）から選択された少なくとも1種のゴムであり、熱可塑性樹脂（B）がアミノ基を有する熱可塑性樹脂又はその組成物である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 アミノ基を有する熱可塑性樹脂がポリアミドである請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 ゴム（A）の加硫が有機過酸化物、アミン化合物、ヒドロキシ化合物から選択された少なくとも1種の加硫剤により行われている請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱可塑性樹脂組成物に関し、より詳細には、熱可塑性樹脂の連続相中に加硫ゴムが粒子状に分散している熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂の耐衝撃強度の改良、特に低温での耐衝撃強度を改良するために、熱可塑性樹脂中にエラストマーを添加することは従来からよくなされる手法である。しかし、マトリックス（連続相）を形成する熱可塑性樹脂とドメイン（分散相）を形成するエラ

10

2

トマー間の界面の強度が弱いため、他の物性、特に耐熱性や弾性率の低下を招くほど多量のエラストマーを添加しなければ充分に耐衝撃強度を高めることができなかつた。また、エラストマーが熱可塑性であるために、高温域での弾性率が大きく低下するなどの問題点があつた。一方、動的加硫という名称で、熱可塑性樹脂中に加硫ゴムを分散させる手法が知られているが、この手法で従来得られている熱可塑性樹脂組成物は、一般に、ドメインを形成してはいるもののゴム相の方が樹脂相よりも多く、材料としてはエラスチックなものとなる。また、マトリックス-ゴムの界面はごくわずかしか接着しておらず、樹脂として利用する観点からは、強度的に期待される値よりも小さなものしか得られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】従つて、本発明の目的は、耐熱性等の樹脂の特性を低下させることなく耐衝撃強度等の機械的強度を向上させた熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、熱可塑性樹脂のマトリックス中に分散させるゴムとして、熱可塑性のゴム成分ではなく、添加の際に架橋し且つ前記熱可塑性樹脂との界面で接着するゴムを用いると、上記課題を解決できることを見出した。本発明は、このような知見に基づいて完成されたものである。

【0005】すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂（B）の連続相中に加硫したゴム（A）が粒子状に分散している熱可塑性樹脂組成物であつて、前記ゴム（A）と熱可塑性樹脂（B）とが、熱可塑性樹脂（B）からなる樹脂成形物と未加硫のゴム（A）とを加圧・加熱下に接触させつつゴム（A）を加硫させた場合に、前記樹脂成形物とゴム（A）からなるゴム成形部とが剥離試験において凝集破壊が起きる程度の接着強度で接着可能な組み合わせからなる熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【0006】この熱可塑性樹脂組成物において、ゴム（A）が、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、天然ゴム（NR）、エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）、酸変性エチレン-プロピレンゴム（X-EPM）及びエチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合ゴム（EAM）から選択された少なくとも1種のゴムであり、熱可塑性樹脂（B）がポリフェニレンエーテル又はその組成物であつてもよい。この場合、ゴム（A）の加硫は、例えは、有機過酸化物により行われる。前記熱可塑性樹脂（B）としてのポリフェニレンエーテル又はその組成物には、例えは、ポリ（2, 6-ジメチル-1, 4-フェニレンエーテル）100重量部、ポリ（アルケニレン）0～30重量部、スチレン重合体0～30重量部からなる組成物が含まれる。

【0007】また、前記熱可塑性樹脂組成物において、

40

50

ゴム(A)が、酸変性エチレン-プロピレンゴム(X-EPM)、酸変性ニトリルゴム(X-NBR)及びフッ素ゴム(FPM)から選択された少なくとも1種のゴムであり、熱可塑性樹脂(B)がアミノ基を有する熱可塑性樹脂又はその組成物であってもよい。この場合、ゴム(A)の加硫は、例えば、有機過酸化物、アミン化合物、ヒドロキシ化合物から選択された少なくとも1種の加硫剤により行われる。前記アミノ基を有する熱可塑性樹脂には、例えば、ポリアミドが含まれる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の熱可塑性樹脂組成物では、マトリックス(連続相)を構成する熱可塑性樹脂(B)及びドメイン(分散相)を構成するゴム(A)として、熱可塑性樹脂(B)からなる樹脂成形物と未加硫のゴム(A)とを加圧・加熱下に接触させつつゴム(A)を加硫させたときに、両成形部が凝集破壊が生じる程度の接着強度で接着するような組み合わせのものが用いられる。

【0009】熱可塑性樹脂(B)としては、例えば、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリフェニレンサルファイド、ポリエステル、ポリオキシメチレン(POM)、アクリロニトリルの単独又は共重合体、これらの樹脂の変性品や誘導体、及びこれらの樹脂を含むポリマーブレンドやポリマーアロイなどが挙げられる。

【0010】前記ポリアミドは、主鎖にアミド結合を有し、熱によって溶融しうるポリアミドであればよく、例えば、ポリアミド46、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリアミド1010、ポリアミド1012、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド1212などが例示される。ポリアミドには、他のポリマー(例えば、ポリフェニレンエーテル、熱可塑性ポリエステルなど)とのブレンドも含まれる。ポリアミドとしては、アミノ末端基を有するものが好ましい。

【0011】ポリフェニレンエーテル(PPE)としては、フェノール類の重合体であればよく、例えば、2,6-ジメチルフェノールなどのo-アルキル置換フェノール類の重合体[ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)等]などが挙げられる。ポリフェニレンエーテルは、必要に応じて、ステレンの単独又は共重合体などと併用してもよい。

【0012】アクリロニトリルの単独又は共重合体としては、例えば、PAN(ポリアクリロニトリル)、AS樹脂(アクリロニトリル-スチレン共重合体)、ゴム変性AS樹脂(ゴム変性アクリロニトリル-スチレン共重合体)などが挙げられる。ゴム変性AS樹脂には、例えば、ポリブタジエンを含有するABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、アクリルゴムを含有するAAS樹脂(アクリロニトリル-アクリル

酸エステル-スチレン共重合体)、塩素化ポリエチレンを含有するACS樹脂(アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン共重合体)、エチレン-プロピレンゴム(EPM)を含有するAES樹脂(アクリロニトリル-EPM-スチレン共重合体)、エチレン-酢酸ビニル共重合体を含有するAXS樹脂(アクリロニトリル-EVA-スチレン共重合体)などが含まれる。アクリロニトリルの単独又は共重合体は、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートなどの他のポリマーとのポリマーブレンド又はポリマーアロイとして使用することもできる。

【0013】上記の熱可塑性樹脂の中でも、ポリアミド、アクリロニトリルの単独又は共重合体、ポリフェニレンエーテル(PPE)、これらの樹脂を含むポリマーアロイ又はポリマーブレンドなどが特に好ましい。

【0014】前記ゴム(A)としては、広範囲の天然及び合成ゴムが使用でき、その代表的な例として、例えば、天然ゴム(NR)、ニトリルゴム(NBR;アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、イソブレンゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、エチレン-プロピレンゴム(EPR)、エチレン-ブロビレン-ジエンゴム(EPDM)、クロロブレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、水素添加NBR、アクリロニトリル-イソブレンゴム(NIR)、アクリロニトリル-イソブレン-ブタジエンゴム(NBIR)、エチレン-アクリル酸エステル共重合ゴム(EAM)等が挙げられる。これらのゴムには、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸などの酸をコモノマーとして含有させたカルボキシル化ゴム等の酸変性ゴム、その他の変性ゴムも含まれる。これらのゴムは、単独又は2種以上混合して使用できる。

【0015】熱可塑性樹脂(B)の成形物とゴム(A)がゴム(A)の加硫時に凝集破壊が生じる程度の接着強度で接着するか否かは、例えば、以下の実験(以下、「接着性確認試験」と称することがある)により確認することができる。

【0016】厚み4mm、25mm×120mmの穴の空いた金属フレームの該穴に、厚み4mm、25mm×120mmの熱可塑性樹脂(B)の成形板を設置する。この時、熱可塑性樹脂(B)の成形板の縦方向の一方の端部(端から5mm幅)をアルミホイルで巻いておく。次に、この成形板の上に、加硫剤を添加した未加硫のゴムを6.5cm³程度載せ、150~190℃、圧力100~600kgf/cm²(=9.81~58.8MPa)の条件下で10分間熱プレスする。その後、水冷した熱板で1分間プレスして冷却した後、熱可塑性樹脂とゴムとの複合成形品を金属フレームから外し、同時に端部に巻いたアルミホイルを外す。こうして得られた試験片について、アルミホイルが巻かれていた側のゴム成

形部をベンチ等の工具で挟み、ゴム成形部を巻き取るようにして剥離させる。この時、剥離が界面剥離であるか凝集破壊を伴った剥離であるかを目視で判定する。

【0017】本発明におけるゴム(A)と熱可塑性樹脂(B)の組み合わせは、上記の試験で凝集破壊を伴った剥離と判定される組み合わせであれば特に限定されないが、その代表的な例は以下の組み合わせである。

【0018】(1)ゴム(A)が、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、天然ゴム(NR)、エチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPM)、酸変性エチレン-ブロピレンゴム(X-EPM:酸成分を共重合させたエチレン-ブロピレン共重合体)及びエチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合ゴム(EAM)から選択された少なくとも1種のゴムであり、熱可塑性樹脂(B)がポリフェニレンエーテル又はその組成物である組み合わせ。

【0019】(2)ゴム(A)が、酸変性エチレン-ブロピレンゴム(X-EPM:酸成分を共重合させたエチレン-ブロピレン共重合体)、酸変性ニトリルゴム(X-NBR:酸成分を共重合させたニトリルゴム)及びフッ素ゴム(FPM)から選択された少なくとも1種のゴムであり、熱可塑性樹脂(B)がアミノ基を有する熱可塑性樹脂又はその組成物である組み合わせ。

【0020】前記(1)の組み合わせにおいて、ポリフェニレンエーテル又はその組成物として、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)100重量部、ポリ(アルケニレン)0~30重量部、スチレン重合体(スチレンの単独又は共重合体)0~30重量部からなる組成物が好ましい。ポリ(アルケニレン)としては後述のものを使用できる。また、前記

(2)の組み合わせにおいて、アミノ基を有する熱可塑性樹脂としては、末端基等にアミノ基を有するポリアミドなどが好ましい。上記の組み合わせでは、ゴム(A)と熱可塑性樹脂(B)とが界面において化学的に結合するため、接着強度が特に高い。

【0021】前記連続相中には、物品の特性を高めるため、熱可塑性樹脂のほかに、必要に応じて、各種安定剤、可塑剤、加工助剤、フィラー、着色剤、帯電防止剤、難燃剤など、通常樹脂への添加剤として使用される物質が、接着に悪影響を及ぼさない範囲で添加されていてよい。

【0022】また、加硫ゴムからなる分散相中には、例えば硬度や耐久性等の特性を向上させるため、ゴム製品に通常使用される添加剤、例えば、加硫剤(架橋剤)のほか、加硫促進剤(架橋助剤)、加硫促進助剤、軟化剤(可塑剤を含む)、加工助剤、充填剤、老化防止剤(酸化防止剤、オゾン劣化防止剤を含む)、補強剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、発泡剤、カップリング剤、分散剤、離型剤などが添加されていてよい。

【0023】加硫剤としては、慣用の加硫剤、例えば、

単体硫黄、不溶性硫黄、硫黄含有化合物、過酸化物、金属酸化物、アミン化合物(ヘキサメチレンジアミン等のポリアミンなど)、ヒドロキシ化合物(例えば、ビスフェノールA、ポリメチロールフェノール樹脂オリゴマー等のポリヒドロキシ化合物など)、オキシム(p-ベンゾキノンジオキシム等)などが使用される。前記過酸化物として、例えば、2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルバーオキシ)ヘキサン、ジクミルバーオキサイド、4,4-ジ(t-ブチルバーオキシ)-n-ブチルパレレート、1,1-ジ(t-ブチルバーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(t-ブチルバーオキシイソプロピル)ベンゼンなどの有機過酸化物等が挙げられる。

【0024】特に、ゴム(A)と熱可塑性樹脂(B)の組み合わせが前記(1)の場合には、ゴム(A)の加硫剤として有機過酸化物等が用いられる場合が多く、ゴム(A)と熱可塑性樹脂(B)の組み合わせが前記(2)の場合には、ゴム(A)の加硫剤として、有機過酸化物、アミン化合物、ヒドロキシ化合物(例えば、ビスフェノールA等)などが使用される場合が多い。加硫剤の配合量は、例えば、ゴム100重量部に対して、0.25~4.0重量部程度、好ましくは1~1.0重量部程度である。

【0025】また、加硫促進剤としては、加硫剤の種類に応じて選択できる。硫黄又は硫黄含有化合物を加硫剤として用いる場合は、加硫促進剤として、例えば、ベンゾチアゾール類、ベンゾチアゾールスルフェンアミド類、ジチオカーバメート塩類、キサントゲン類、チオウレア類、ジチオカルバミルスルフェンアミド類、グアニジン類、チウラム類などが使用される。また、過酸化物を加硫剤として用いる場合は、加硫促進剤として多官能性有機化合物などが用いられる。多官能性有機化合物としては、ゴムの架橋に関する反応性官能基(ラジカル重合性基など)を2個以上有する有機化合物であれば特に限定されず、その代表的な例として、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の多官能(イソ)シアヌル酸エステル誘導体;m-フェニレンビスマレイミド等の多官能マレイミド誘導体;1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオベンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ベンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリル酸エステル等の(メタ)アクリル酸誘導体などが挙げられる。これらの中でも、多官能(メタ)アクリル酸誘導体が好ましい。

【0026】加硫促進剤の配合量は、要求されるゴムの物性、加硫速度、加硫剤との組み合わせなどによって適宜選択でき、例えば、ゴム100重量部に対して0.1

～5重量部程度である。

【0027】軟化剤としては、特に限定されず、鉱物油系軟化剤、植物油系軟化剤、合成軟化剤の何れであってもよい。鉱物油系軟化剤としては、例えば、パラフィン系軟化剤（パラフィン油）、芳香族系軟化剤（芳香族油）、ナフテン系軟化剤（ナフテン油）等の石油系軟化剤；コールタール、クマロン・インデン樹脂などのコールタール系軟化剤などが挙げられる。植物油系軟化剤には、例えば、脂肪酸（ステアリン酸など）、脂肪油（綿実油、菜種油など）等の脂肪油系軟化剤；バインタル、ロジン、サブ（ファクチス）等の松樹からの軟化剤などが含まれる。また、合成軟化剤としては、例えば、フェノール・アルデヒド樹脂、液状ゴム（ポリブテン、液状ブタジエンゴム、液状イソブレンゴムなど）等の合成樹脂軟化剤；タル酸エステル（タル酸ジオクチルなど）、セバシン酸エステル（セバシン酸ジオクチルなど）、アジピン酸エステル、リン酸エステルなどの低分子可塑剤やポリエステル系可塑剤、塩素化ポリプロピレンなどの高分子可塑剤等の合成可塑剤などが挙げられる。これらの中でも、芳香族系軟化剤やナフテン系軟化剤等の石油系軟化剤が好ましく、特にナフテン系軟化剤が好ましい。

【0028】軟化剤をゴムに添加混合する時期は特に限定されず、ゴムの合成時（重合時）、ゴムと加硫剤等との混練り時（ゴム練り時）などの何れの時であってもよいが、ゴムの合成時に添加するいわゆる油展と称される方法が、ブリード物が少なく、成形品の外観及び接着性の両面から好ましい。軟化剤の配合量は、要求されるゴムの物性に応じて、例えば、ゴム100重量部に対して0～150重量部程度の範囲で任意に選択できる。

【0029】加工助剤としては、例えば、二重結合の量が全炭素-炭素結合の1/12～1/5程度であるポリ（アルケニレン）、種々の滑剤、粘着付与剤などを使用できる。

【0030】前記ポリ（アルケニレン）としては、例えば、ポリベンテナマー〔ポリ（ベンテニレン）〕、ポリヘプテナマー〔ポリ（ヘプテニレン）〕、ポリオクテナマー〔ポリ（オクテニレン）〕、ポリデセナマー〔ポリ（デセニレン）〕、ポリドデセナマー〔ポリ（ドセニレン）〕、ポリブテナマーの部分水添物などが挙げられる。中でも、ポリオクテナマー〔ポリ（オクテニレン）〕などが好ましい。これらのポリ（アルケニレン）は、慣用の方法、例えば、シクロアルケンの開環重合（メタセシス重合）や、二重結合の量が全炭素-炭素結合の1/5より多いポリ（アルケニレン）の部分水添などの方法により得ることができる。

【0031】ポリ（アルケニレン）の量は、ゴム100重量部に対して、一般には0.5～12重量部、好ましくは2～8重量部程度である。

【0032】前記滑剤の代表的な例として、パラフィン

10

20

30

40

50

ワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスなどのパラフィン及び炭化水素樹脂；ステアリン酸などの脂肪酸；ステアリン酸アミドなどの脂肪酸アミド；ステアリン酸ブチル、エステル系ワックスなどの脂肪酸エステル；ステアリルアルコールなどの高級脂肪族アルコール；グリセリン脂肪酸エステルなどの脂肪酸と多価アルコールの部分エステル；ステアリン酸亜鉛などの脂肪酸金属塩などが例示される。また、粘着付与剤には、例えば、クマロン・インデン樹脂などのクマロン樹脂；フェノール・ホルムアルdehyド樹脂、テルベン・フェノール樹脂、アルキルフェノール・ホルムアルdehyド樹脂などのフェノール系及びテルベン系樹脂；合成ポリテルベン樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、脂肪族系炭化水素樹脂、ポリブテンなどの石油系炭化水素樹脂；ロジンエステル類、水素添加ロジンの各種エステル類などのロジン誘導体等が含まれる。これらの滑剤及び粘着付与剤の配合量は、例えば、ゴム100重量部に対して0～10重量部程度である。

【0033】充填剤としては、ゴム組成物に用いられる一般的なもの、例えば、カーボンブラック、ケイ酸、シリカ、ケイ酸塩、アルミナ、アルミナ水和物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、クレー、タルク、カオリン、短纖維（合成纖維、ガラス纖維、炭素纖維等）、導電性酸化物（酸化亜鉛など）、フェライト類、金属粉、マイカ、黒鉛、二硫化モリブデン、チタン酸バリウム、窒化ホウ素、などを用いることができる。充填剤の配合量は、要求されるゴムの物性に応じて、ゴム100重量部に対して0～300重量部程度の範囲で選択できる。

【0034】老化防止剤としては、アミン系老化防止剤、フェノール系老化防止剤、硫黄系やリン系などの二次老化防止剤等が挙げられる。老化防止剤の配合量は、ゴム100重量部に対して、例えば0～10重量部程度である。

【0035】着色剤としては、例えば、白色顔料（酸化チタン、酸化亜鉛、石膏など）、黒色顔料（カーボンブラックなど）、赤色顔料、青色顔料等の無機顔料；アゾ顔料、フタロシアニン顔料等の有機顔料、染料などが挙げられる。発泡剤には、例えば、重炭酸ナトリウムや重炭酸アンモニウムなどの無機発泡剤、p,p'-オキシビス（ベンゼンスルホニルヒドラジド）、アゾジカルボンアミド、ジニトロソベンタメチレンテトラミンなどの有機発泡剤が含まれる。カップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィドなどの白色充填剤用カップリング剤、N,N'-ビス（2-メチル-2-ニトロプロピル）-1,6-ジアミノヘキサンなどのカーボンブラック用カ

ップリング剤などが挙げられる。補強剤、紫外線防止剤、難燃剤、分散剤、離型剤としては慣用乃至公知のものを使用できる。

【0036】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、例えば、未加硫のゴム(A)、加硫剤及び必要に応じて各種添加剤を含むゴム組成物と、熱可塑性樹脂(B)及び必要に応じて各種添加剤を含む樹脂組成物とを加熱下に混練すると同時に、200μm程度以下(好ましくは30~80μm程度)に微分散した前記ゴム(A)を加硫(動的加硫)させることにより得ることができる。この熱可塑性樹脂組成物は、用途に応じて、押出成形、射出成形等の慣用の成形に付することにより所望の形状の成形品とすることができます。なお、加硫剤は、未加硫のゴム(A)とは別個に添加して混練、加硫を行ってもよい。

【0037】ゴム組成物と樹脂組成物との混練及び加硫は、慣用の混練機、例えば、スクリュー押出機、ニーダー、バンパリーミキサー、2軸混練押出機等を用いて行うことができる。

【0038】ゴム(A)と熱可塑性樹脂(B)の使用割合は、それらの種類によっても異なるが、一般には、熱可塑性樹脂(B)100重量部に対して、ゴム(A)2~50重量部程度、好ましくは5~30重量部程度である。

【0039】前記混練・加硫時の温度は、ゴム(A)や熱可塑性樹脂(B)の種類によっても異なるが、一般に200~320°C程度である。また、混練・加硫の時間は、例えば、30秒~10分程度の範囲から適宜選択できる。

【0040】こうして得られる熱可塑性樹脂組成物においては、マトリックスを構成する熱可塑性樹脂(B)と粒子状の加硫ゴム(A)とが極めて高い接着強度で接着しているため、熱可塑性樹脂(B)のみで構成された成形品と比較して、耐衝撃強度等の機械特性が大幅に向かう。また、この場合、ゴム(A)の配合量をさほど多くする必要がないので、熱可塑性樹脂(B)の本来有する耐熱性等の物性を損なわない。

【0041】従って、本発明の熱可塑性樹脂組成物は機械部品又はその原料或いは構造用樹脂材料等として有用である。

【0042】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物によれば、連続相を構成する熱可塑性樹脂と分散相を構成する加硫ゴムとが高い接着強度で接着するので、耐熱性等の樹脂本来の特性を低下させることなく、耐衝撃強度などの機械特性を著しく向上させることができる。

【0043】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0044】実施例1

カルボン酸変性ニトリルゴム(X-NBR)120重量部、ステアリン酸1重量部、珪酸アルミニウム10重量部、加硫剤(商品名「バーブチルH」、有機過酸化物)5重量部、シリカ30重量部を混練し、混練りゴム(未加硫ゴム組成物)を調製した。この混練りゴムを薄く延ばして約1.5mm厚の板状にし、これを約2mm角の大きさに切り刻み、互いにくっつかないようにステアリン酸をゴム表面に薄くまぶした。ポリアミド612(クリアノバ社製、商品名「Vestamid X7094」)100重量部と、上記の切り刻んだ混練りゴム15重量部とをタンブラー・ミキサーを用いて混合し、2軸押出機により、ホッパー下温度220°C、シリンダー中央部温度250°C、シリンダー先端部温度260°C、ダイス入口部温度260°C、ダイス出口温度260°Cの条件で押し出した。押出速度を、ホッパーから押出機内に入った樹脂が押出機内に平均約1分間存在するように調整した。押し出されたストランドは約3mm径で、表面は滑らかであり、ゴム成分はポリアミド樹脂中に均等に分散していた。これを長さ3mmにカットし、米粒状のペレットを得た。上記ペレットを射出成形機により成形し、衝撃試験用の試験片を作製した。この試験片を用いてアイゾット(Izod)衝撃試験を行った。結果を表1に示す。

(接着性確認試験)なお、上記のポリアミド612で形成した成形板と、上記のカルボン酸変性ニトリルゴム(X-NBR)を用いて、前記の接着性確認試験を行ったところ、樹脂成形部とゴム成形部とは凝集破壊を伴って剥離した。

【0045】比較例1

ゴム成分を用いずに、ポリアミド612のみを用い、実施例1と同様にして衝撃試験用の試験片を作製した。この試験片を用いてアイゾット(Izod)衝撃試験を行った。結果を表1に示す。

【0046】比較例2

カルボン酸変性ニトリルゴム(X-NBR)の代わりにニトリルゴム(NBR)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行って混練りゴムを調製した。ポリアミド612とこの混練りゴムとを用い、実施例1と同様にして衝撃試験用の試験片を作製した。この試験片を用いてアイゾット(Izod)衝撃試験を行った。結果を表1に示す。

(接着性確認試験)なお、上記のポリアミド612で形成した成形板と、上記のニトリルゴム(NBR)を用いて、前記の接着性確認試験を行ったところ、樹脂成形部とゴム成形部とは界面剥離した。

【0047】

【表1】

表1

	温度	実施例1	比較例1	比較例2
IZOD衝撃強度 (J/m)	23°C	N.B.	6.8	7.0
	-30°C	120	5.6	6.3

N.B.:破壊せず

【0048】表1より明らかなように、実施例1の試験片は比較例1及び2の試験片と比較して、耐衝撃強度が著しく高く、非常に際だった樹脂特性の改良効果が認められた。

【0049】実施例2

エチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM、DSM社製、商品名「509」）120重量部、ステアリン酸1重量部、ポリ（オクテニン）（デグッサー・ヒュルス社製、商品名「Vestenamer」）5重量部、酸化亜鉛5重量部、カーボンブラック（0.5重量部）、加硫剤（商品名「バーブチルH」、有機過酸化物）5重量部、鉱物油（30重量部）を混練し、混練りゴム（未加硫ゴム組成物）を調製した。この混練りゴムを薄く延ばして約1.5mm厚の板状にし、これを約2mm角の大きさに切り刻み、互いにくっつかないようにステアリン酸をゴム表面に薄くまぶした。変性ポリフェニレンエーテル（クリアノバ社製、商品名「Vestoran 1900」）100重量部と、上記の切り刻んだ混練りゴム10重量部とをタンブラー・ミキサーを用いて混合し、2軸押出機により、ホッパー下温度240°C、シリンダー中央部温度280°C、シリンダー先端部温度280°C、ダイス入口部温度295°C、ダイス出口温度295°Cの条件で押し出した。押出速度を、ホッパーから押出機内に入った樹脂が押出機内に平均約2分間存在するように調整した。押し出されたストランドは約3mm径で、表面は滑らかであり、ゴム成分は変性ポリフェニレンエーテル樹脂中に均等に分散していた。これを長さ3mmにカットし、米粒状のペレットを得た。なお、押出機の温度調整を管理することで、安定した押出が可能となる。上記ペレットを射出成形により成形し、衝撃試験用の試験片を作製した。この試験片を用いてアイゾット（Izod）衝撃試験を行った。結果を表2に示す。

（接着性確認試験）なお、上記の変性ポリフェニレンエーテル（クリアノバ社製、商品名「Vestoran 1900」）で形成した成形板と、上記のエチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を用いて、前記の接着性確認試験*

*を行ったところ、樹脂成形部とゴム成形部とは凝集破壊を伴って剥離した。

【0050】比較例3

ゴム成分を用いずに、変性ポリフェニレンエーテル（クリアノバ社製、商品名「Vestoran 1900」）のみを用い、実施例1と同様にして衝撃試験用の試験片を作製した。この試験片を用いてアイゾット（Izod）衝撃試験を行った。結果を表2に示す。

【0051】比較例4

10 变性ポリフェニレンエーテル（クリアノバ社製、商品名「Vestoran 1900」）の代わりに、ゴムに対して接着能を有しない変性ポリフェニレンエーテル（GE社製、商品名「ノリル731」）を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、衝撃試験用の試験片を作製した。この試験片を用いてアイゾット（Izod）衝撃試験を行った。結果を表2に示す。

（接着性確認試験）なお、上記の変性ポリフェニレンエーテル（GE社製、商品名「ノリル731」）で形成した成形板と、上記のエチレン-プロピレン-ジエンゴム（EPDM）を用いて、前記の接着性確認試験を行ったところ、樹脂成形部とゴム成形部とは界面剥離した。

【0052】

【表2】

表2

	温度	実施例2	比較例3	比較例4
IZOD衝撃強度 (J/m)	23°C	330	230	100
	-30°C	180	100	80

30 【0053】表2より明らかなように、実施例2の試験片は比較例3及び4の試験片と比較して、耐衝撃強度が著しく高く、非常に際だった樹脂特性の改良効果が認められた。なお、比較例4の場合、樹脂とゴムとを混練・加硫することにより実施例2と同様なペレット形状の樹脂組成物が得られたが、衝撃特性はゴム成分を添加しない比較例3より低下した。これは、樹脂とゴムとの境界にミクロな欠陥ができたものと考えられる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
C 08 L 21/00
23/08
23/16
23/30
25/04
27/12
45/00
71/12
77/00

識別記号

F I
C 08 L 21/00
23/08
23/16
23/30
25/04
27/12
45/00
71/12
77/00

テーマコード（参考）

101/02

101/02

F ターム(参考) 4F070 AA05 AA06 AA07 AA08 AA13
AA16 AA32 AB02 AB11 AC22
AC23 AC37 AC40 AC48 AC56
AE01 AE03 AE08 GA05
4J002 AC012 AC032 AC062 AC072
AC082 AC092 AC112 BB003
BB082 BB151 BB152 BB182
BC024 BC052 BC061 BG101
BG102 BK004 BL004 BN061
BN101 BN151 CB001 CF001
CH071 CL001 CL011 CL031
CL051 CN011